

## Transformer un gaz à effet de serre en produit à forte valeur ajoutée

### Les enjeux du SF<sub>6</sub>

L'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>) est un gaz issu de la réaction électrochimique entre le soufre élémentaire S<sub>8</sub> et le fluor F<sub>2</sub>. Il possède des propriétés uniques parmi lesquelles une forte constante diélectrique qui lui a valu un fort intérêt industriel, facilité par le fait qu'il soit non inflammable, non toxique pour l'homme et grandement inerte chimiquement. C'est donc sans surprise qu'il s'est imposé ces cinquante dernières années comme un isolant électrique de choix dans les installations à haute tension, un domaine qui représente aujourd'hui 80 % de la production mondiale de SF<sub>6</sub> [1].

Derrière ce succès industriel se cache cependant une facette plus tristement célèbre puisque le SF<sub>6</sub> est à ce jour le gaz à effet de serre le plus puissant. Avec un potentiel de réchauffement global 23 900 fois plus élevé que celui du CO<sub>2</sub> et un temps de vie dans l'atmosphère de 3 200 ans, il est extrêmement persistant et s'accumule depuis maintenant plusieurs décennies, passant d'environ 0 ppt en 1970 à plus de 10 ppt en 2020 (figure 1) [2-3]. Le protocole de Kyoto en 1997 a pourtant tiré la sonnette d'alarme concernant les dangers que représentent divers gaz à effet de serre, dont le SF<sub>6</sub>, et a appelé à réduire nos émissions. Cependant, faute d'alternative viable, il n'est que rarement remplacé et reste encore aujourd'hui massivement employé.

### Activer et valoriser le SF<sub>6</sub> : un défi scientifique

La substitution n'étant pas une option, la communauté scientifique s'est alors tournée vers sa dégradation et sa valorisation. Le SF<sub>6</sub> étant par nature grandement inerte, le décomposer est loin d'être évident et nécessite des conditions particulières afin d'activer une ou plusieurs liaisons soufre-fluor. Cela est particulièrement difficile compte tenu de la stabilité du SF<sub>6</sub> qui explique sa persistance dans l'atmosphère. Les premiers travaux qui ont vu le jour étaient concentrés sur la dégradation du SF<sub>6</sub>. Le but est alors de l'activer et de limiter l'impact du gaz sur l'environnement. Il a rapidement été observé que les produits de dégradation, en plus de présenter un intérêt souvent minime en synthèse organique, sont fortement toxiques pour l'homme [4]. Récemment, c'est la valorisation du SF<sub>6</sub> qui a attiré l'intérêt de la communauté scientifique puisqu'elle permet non seulement de dégrader un gaz à effet de serre, mais aussi d'utiliser les produits issus de sa dégradation dans des réactions de fluoration. Le défi est cependant tout autre puisqu'il faut ici non seulement activer le SF<sub>6</sub>, mais également contrôler sa dégradation pour ne pas complètement le décomposer et obtenir les produits souhaités.

Les exemples de valorisation du SF<sub>6</sub> sont aujourd'hui peu nombreux et datent tous d'il y a moins de dix ans, démontrant à nouveau le caractère récent de l'engouement pour ce domaine de recherche. Différentes méthodes d'activation du SF<sub>6</sub> ont été découvertes et peuvent être classées en trois grandes catégories. La première est l'utilisation de métaux de transition, la seconde est une activation électrochimique, et la dernière, la plus développée aujourd'hui, est l'utilisation de donneurs d'électrons organiques (irradiés ou non par une lumière UV) afin d'effectuer la réduction du SF<sub>6</sub>.

Les travaux que nous avons effectués se sont concentrés sur cette dernière catégorie, avec comme volonté de proposer une méthode d'activation du SF<sub>6</sub> à partir d'un réactif disponible dans le commerce, donc simple d'accès, et qui serait irradié en lumière visible, moins nocive pour l'homme que les rayons UV.

Ce réactif est nommé tétrakis(diphénylamino)éthylène (TDAE). Nous avons observé qu'en sa présence et sous lumière bleue, le SF<sub>6</sub> est activé et permet l'obtention de l'anion SF<sub>5</sub><sup>-</sup> par double transfert d'électrons. Cet anion se décompose d'ordinaire assez vite en SF<sub>4</sub>

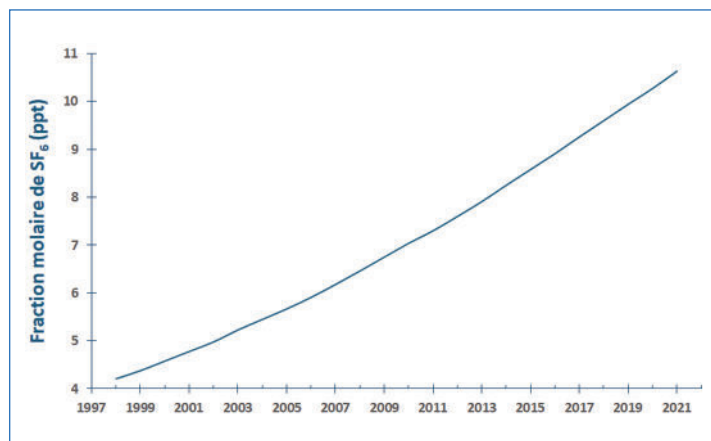


Figure 1 - Évolution de la concentration de SF<sub>6</sub> dans l'atmosphère de 1998 à 2021 [3].

mais dans notre cas, il est stabilisé par la dication de la TDAE sous la forme du sel TDAE<sup>2+</sup> F<sup>-</sup> SF<sub>5</sub><sup>-</sup> [5].

### Des produits fluorés à forte valeur ajoutée

Ce nouveau sel que nous avons généré a permis par la suite de valoriser le SF<sub>6</sub> en effectuant des réactions de fluoration visant à insérer un atome de fluor ou un groupement fluoré sur une molécule. L'intérêt de telles réactions s'explique par le fort impact du fluor sur les propriétés physico-chimiques des molécules le portant. Ainsi, ajouter du fluor permet, entre autres, d'augmenter la lipophilie de la molécule pour lui permettre de traverser plus facilement certaines membranes, ou de renforcer sa stabilité métabolique en substituant une liaison C-H par une liaison C-F. Deux industries sont particulièrement avides de ce genre de composés fluorés : l'industrie agrochimique et l'industrie pharmaceutique, pour lesquelles environ 20 % des produits contiennent au moins un atome de fluor [6]. On retrouve, par exemple, du fluor dans le Prozac (fluoxétine, antidépresseur), le Ciprobay (ciprofloxacine, antibiotique), la lufénurone (insecticide) ou la trifluraline (herbicide). Parvenir à générer ces produits fluorés à forte valeur à partir d'un gaz à effet de serre présente donc un intérêt certain.

Les premiers travaux que nous avons effectués pour valoriser le sel TDAE<sup>2+</sup> F<sup>-</sup> SF<sub>5</sub><sup>-</sup> issu du SF<sub>6</sub> se sont portés sur les réactions dites de désoxyfluoruration et désulfuration fluorante (figure 2). Cela nous a permis d'obtenir deux types de composés, les carbamoyles fluorés et les thiocarbamoyles fluorés, qui ont déjà été synthétisés au laboratoire en employant le trifluorure de diéthylaminosulfure (DAST) [7-8]. Ce réactif de fluoration, bien qu'efficace et communément utilisé, est un liquide toxique et nécessite l'emploi d'un autre gaz toxique pour sa synthèse : le SF<sub>4</sub>. Il est ici remplacé par notre nouveau réactif, un solide simple d'utilisation et dont la synthèse provient de la dégradation d'un gaz nocif pour l'environnement. Dans ces conditions, un atome de fluor provenant du SF<sub>6</sub> a été valorisé et transféré sur une molécule d'intérêt [5].

### SF<sub>5</sub> : un candidat de choix pour l'avenir de la chimie du fluor

Parmi les groupements fluorés connus, il y en a un qui attire particulièrement l'intérêt de la communauté scientifique : le groupement pentafluorosulfanyl (SF<sub>5</sub>). Tout comme le groupement CF<sub>3</sub> auquel

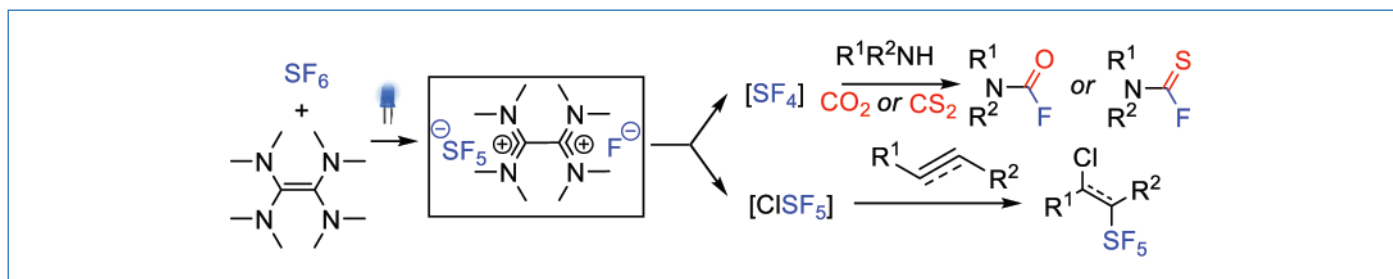


Figure 2 - Valorisation du nouveau réactif issu de  $\text{SF}_6$ :  $\text{TDAE}^{2+} \text{F}^- \text{SF}_5^-$  dans des réactions de déoxyfluoruration, désulfuration fluorante et pentafluorosulfanylation.

il est souvent comparé, le groupement  $\text{SF}_5$  modifie fortement les propriétés physico-chimiques des molécules comme évoqué précédemment. Il possède cependant un avantage que son homologue carboné n'a pas : le  $\text{CF}_3$  et ses dérivés, pourtant grandement utilisés, sont aujourd'hui remis en cause pour la toxicité environnementale des produits issus de leur décomposition en fin de vie, notamment l'acide trifluoroacétique (TFA). De récentes études ont à l'inverse démontré que la dégradation du groupement  $\text{SF}_5$  se fait plus aisément et n'entraîne pas de risque pour l'environnement [9].

Dans l'optique de se diriger vers une chimie toujours plus verte, le groupement  $\text{SF}_5$  apparaît donc comme un candidat de choix pour subvenir à la demande de produits fluorés, qui ne faiblit pas. On le retrouve déjà utilisé dans plusieurs industries chimiques qui ont déposé des brevets pour des composés pharmaceutiques comprenant le groupement  $\text{SF}_5$ . Ce dernier est fortement convoité car les méthodes pour l'incorporer sur des molécules restent aujourd'hui peu nombreuses. Proposer une voie d'accès à ce groupement à partir du  $\text{SF}_6$  nous a donc semblé intéressant.

Nos seconds travaux de valorisation de notre réactif  $\text{TDAE}^{2+} \text{F}^- \text{SF}_5^-$  nous ont amené à insérer le groupement  $\text{SF}_5$  sur des alcènes et des alcyne (figure 2). Nous sommes passés par un intermédiaire : le  $\text{SF}_5\text{Cl}$ , un gaz connu pour sa capacité à transférer le groupement  $\text{SF}_5$  sur des insaturations. Ce gaz est néanmoins toxique et généralement manipulé sous sa forme gazeuse ou en solution. La méthode choisie consiste à générer le  $\text{SF}_5\text{Cl}$  à partir de notre réactif et d'un agent de chloration : l'acide trichloroisocyanurique (TCICA).

Cette génération se fait dans un système clos contenant deux chambres interconnectées (figure 3). Dans la première, le  $\text{TDAE}^{2+} \text{F}^- \text{SF}_5^-$  et le TCICA forment le  $\text{SF}_5\text{Cl}$ . Ce dernier étant un gaz, il est volatil et va pouvoir passer dans la seconde chambre. C'est dans celle-ci que nous plaçons notre substrat (alcyne ou alcène) et un initiateur radicalaire, le triéthylborane ( $\text{BET}_3$ ), qui vont réagir avec le  $\text{SF}_5\text{Cl}$  pour former le produit souhaité contenant le groupement  $\text{SF}_5$ . Nous avons pu ainsi insérer le groupement  $\text{SF}_5$  sur des alcyne aromatiques, aliphatiques ou mixtes, ainsi que sur des alcènes aliphatiques. Ces transformations se font avec des rendements allant de 48 à 99 % en RMN, et de 30 à 72 % en produit purifié et isolé. Cette différence s'explique notamment par la forte volatilité des composés obtenus ainsi que par l'échelle à laquelle est réalisée la réaction (0,2 mmol, soit quelques milligrammes) qui rend la purification délicate. Il s'agit de premiers travaux dans ce domaine novateur et ambitieux qui nous serviront de base pour développer des stratégies de synthèse à plus grande échelle au laboratoire.

La méthode que nous avons employée a pour avantages d'éviter tout contact avec le  $\text{SF}_5\text{Cl}$  qui est toxique et de faciliter la purification des produits finaux. Nous avons ainsi pu générer ces produits à forte valeur ajoutée en valorisant la quasi-totalité de la molécule  $\text{SF}_6$ , le tout en proposant une stratégie facilitant la manipulation de réactifs potentiellement dangereux [5].

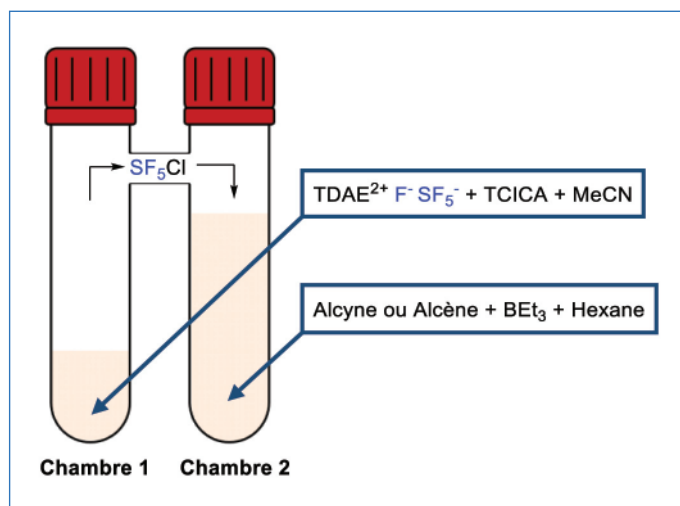


Figure 3 - Génération et réaction du  $\text{SF}_5\text{Cl}$  dans un système clos à deux chambres.

L'avenir du projet est maintenant de continuer à exploiter notre réactif issu de la valorisation du  $\text{SF}_6$  en développant de nouvelles voies d'accès aux composés porteurs du groupement  $\text{SF}_5$ , pour ainsi contribuer à la recherche sur ces deux enjeux scientifiques et environnementaux majeurs.

- [1] C.T. Deros, P. Vassiliou, Sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ): global environmental effects and toxic byproduct formation, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **2000**, 50(1), p. 137-141.
- [2] X. Zhang, H. Xiao, J. Tang, Z. Cui, Y. Zhang, Recent advances in decomposition of the most potent greenhouse gas  $\text{SF}_6$ , *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 47(18), p. 1763-82.
- [3] X. Lan, K.W. Thoning, E.J. Dlugokencky, Trends in globally-averaged  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{SF}_6$  determined from NOAA Global Monitoring Laboratory Measurements, Version **2022-12**, <https://doi.org/10.15138/P8XG-AA10>
- [4] W.-T. Tsai, The decomposition products of sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ): reviews of environmental and health risk analysis, *J. Fluor. Chem.*, **2007**, 128, p. 1345-52.
- [5] A. Taponard, T. Jarrosson, L. Khrouz, M. Médebielle, J. Broggi, A. Tlili, Metal-free  $\text{SF}_6$  activation: a new  $\text{SF}_5$ -based reagent enables deoxyfluorination and pentafluorosulfanylation reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, e202204623.
- [6] M. Inoue, Y. Sumii, N. Shibata, Contribution of organofluorine compounds to pharmaceuticals, *ACS Omega*, **2020**, 5, p. 10633-640.
- [7] K. Onida, A. Tlili, Direct synthesis of carbamoyl fluorides by  $\text{CO}_2$  deoxyfluorination, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, p. 12545-548.
- [8] K. Onida, L. Vanoye, A. Tlili, Direct synthesis of thiocarbamoyl fluorides and trifluoromethylamines through fluorinative desulfurization, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, p. 6106-109.
- [9] D.A. Jackson, S.A. Mabury, Environmental properties of pentafluorosulfanyl compounds: physical properties and photodegradation, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2009**, 28(9), p. 1866-73.

Cette fiche a été préparée par **Anis TLILI\***, chargé de recherche CNRS, et **Alexis TAPONARD**, doctorant, Institut de chimie et de biochimie moléculaires et supramoléculaires (ICBMS), Université Claude Bernard Lyon 1 ([anis.tlili@univ-lyon1.fr](mailto:anis.tlili@univ-lyon1.fr)).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON ([jpfoulon@wanadoo.fr](mailto:jpfoulon@wanadoo.fr)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).